Qualitative Mineralanalysen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

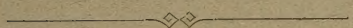
Paul Kiesewetter

aus Oberweisbach i/Th.,

Assistent am chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften

zu

München.



München, 1889.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Qualitative Mineralanalysen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität

zu Erlangen

eingereicht von

Paul Kiesewetter

aus Oberweisbach i/Th.,

Assistent am chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften

zu

München.

München, 1889.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0016

Meiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten *Dr. Gerhard Krüss*, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor *Dr. Adolf von Baeyer* und Professor *Dr. Hans Freiherr von Pechmann* für das rege Interesse, welches sie meinen Studien stets geschenkt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Zu Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts begann zu gleicher Zeit mit der Chemie auch die Mineralogie als eigene wissenschaftliche Disciplin sich aus dem Rahmen damaliger naturwissenschaftlicher Forschung zu entfalten. Ausgezeichnete Männer der Wissenschaft wie Bergmann, Klaproth, Vauquelin, Buchholz, Valentin Rose, Gadolin und Andere widmeten sich der Bearbeitung des neu aufgeschlossenen Arbeitsfeldes der Mineralchemie, und es war das Bestreben dieser Forscher vornehmlich dahin gerichtet, durch Ausführung qualitativer Reactionen die chemische Zusammensetzung der Mineralien zu ergründen. Es ist diese Zeit der Mineralogie vielleicht speciell als die Zeit der qualitativen chemischen Mineralanalyse zu bezeichnen.

Dieser Richtung standen zu Anfang dieses Jahrhunderts jene Bestrebungen entgegen, aus denen die „Mineralphysik" hervorgegangen und als deren Förderer vor Allen Mohs genannt zu werden verdient.

Nach Mohs gehört zur mineralogischen Forschung nur die Untersuchung der Krystallformen, spezifischen Gewichte u. s. w., d. h. der naturhistorischen Eigenschaften der Mineralien, während Er die chemische Mineralanalyse als nicht erforderlich, sondern sogar als schädlich betrachtete, da man sich durch dieselbe in unnöthige Schwierigkeiten verwickle.

Berzelius war es, welcher dieser Richtung den Todesstoss versetzte und im Rückblik auf eine grosse Reihe chemisch-mineralogischer Untersuchungen einen Mineralogen der

Mohs'schen Richtung mit einem Manne verglich, „welcher sich weigert, im Dunklen eine Leuchte zu benutzen, weil er dann mehr sehen würde als er braucht."

Die umfassenden, klassischen Arbeiten von Berzelius in mineralogisch-chemischer Richtung lieferten uns nicht nur über die qualitative, sondern in vielen Fällen auch quantitative Zusammensetzung der Mineralien weiteren Aufschluss. Berzelius erkannte, nach Ausführung unzähliger quantitativer Mineralanalysen, die Lehre von den chemischen Proportionen auch für die Mineralien als vollständig gültig; er behauptete als erster, dass die Mineralien, welche mehrere chemische Bestandtheile enthalten, in der That „chemische Verbindungen" seien. Hiemit war das Zeitalter der quantitativen Mineralanalyse gekommen, und es ist bekannt, wie fernerhin durch die Arbeiten von Schülern des grossen nordischen Altmeisters der Chemie, durch diejenigen von Svanberg, Mosander, F. Mitscherlich, Chr. Gmelin, H. und G. Rose, Wöhler und Anderen, sowie vor Allem auch durch die Untersuchungen von Bunsen, Blomstraud, Marignac, Rammelsberg das weite Reich der Mineralien nicht nur in qualitativer sondern auch quantitativer Weise durchforscht ist. Gestützt hierauf entstanden die Mineralsysteme von G. Rose, Bendanet, C. F. Naumann und Hausmann, welche ganz oder zum Theil auf chemischer Grundlage beruhen. Grossen Einfluss auf Ausbildung dieser Systeme hatte die Entdeckung von N. Fuchs, dass einander chemisch verwandte Elemente in Mineralien sich gegenseitig vertreten können, für welche Thatsache bis in die jüngste Zeit mannigfache Belege beigebracht worden sind.

Bei weitem den grössten Einfluss auf die Systematik hat jedoch die wichtige Entdeckung des Isomorphismus von J. Mitscherlich ausgeübt. Er wies nach, dass analog zusammengesetzte und chemisch verwandte Substanzen gleiche Krystallformen besitzen und zusammen krystallisiren können,

und dass man umgekehrt aus der Krystallform eventuell auch auf die chemische Constitution der isomorph krystallisirenden Verbindungen schliessen kann.

Wenn auch die quantitative chemische Mineralanalyse bahnbrechend auf die Entwicklung der Mineralogie eingewirkt hat, so ist dieselbe vielleicht dennoch in einer Reihe von Fällen zu früh in Anwendung gebracht worden. Was nämlich speciell die Analyse der Mineralien anbetrifft, welche als Basen die „seltenen Erden" und als Säuren die „seltenen Säuren", wie Niobsäure, Tantalsäure, Titansäure u. s. w. enthalten, so werden allerdings auch jetzt noch hie und da quantitative Untersuchungen dieser seltenen Mineralien ausgeführt, um unsere Kenntnis über ihre Zusammensetzung zu vervollständigen. Es darf hier jedoch der Ansicht vielleicht Ausdruck gegeben werden, dass quantitative Analysen im Besonderen dieser Mineralien zur Zeit weniger Interesse besitzen, da wir, wie aus Untersuchungen von G. Krüss und L. F. Nilsen, sowie des Verfassers in Gemeinschaft mit G. Krüss hervorgeht, noch keine einzige Trennungsmethode der einzelnen „seltenen" Erden, beziehungsweise Säuren von einander kennen, die annähernd quantitativ zu nennen wäre. Auch zeigten quantitative Versuche von G. Krüss über Trennungsmethoden der genannten Erden und Säuren[1]), dass nach den bekannten Methoden es nicht einmal möglich ist, die Yttererden, neben Didym-, Erbin-Erden und neben den genannten seltenen Säuren auch nur in Summa wirklich quantitativ zu bestimmen: Grösseres Interesse bieten deshalb zur Zeit solche Untersuchungen, durch welche versucht wird, wirklich gute Trennungsmethoden der seltenen Erden und Säuren von einander zu erhalten, sowie auch dahin gerichtete Versuche, durch welche die qualitative Zusammensetzung der seltenen Mineralien näher festgestellt wird.

[1]) Dieselben werden an anderem Orte veröffentlicht.

Aus früheren Untersuchungen von G. Krüss und L. F. Nilson über die Erden und Säuren des Fergusonites, sowie aus den in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen ist ersichtlich, dass wohl eine ganze Reihe von Mineralien, welche „seltene" Erden und Säuren enthalten, schon quantitativ analysirt wurden, ohne dass die richtige qualitative Zusammensetzung derselben bekannt war.

Zu einer derartigen qualitativen Analyse eines seltenen Minerals sind fast stets zum mindesten 100 Gramm Ausgangsmaterial erforderlich; am besten bedient man sich mehrerer Kilo, zumal wenn es sich um eine, wenn auch nur qualitative Untersuchung der im Mineral enthaltenen „seltenen Säuren" handelt. Man bedarf hierbei desshalb eines grösseren Ausgangsmateriales, als bei anderen qualitativen Mineralanalysen, weil durch Mangel an exacten Trennungsmethoden für seltene Erden und seltene Säuren der grössere Theil derselben in Zwischenprodukten verbleibt, welche aus Gemischen der so schwer von einander zu trennenden Erden und Säuren bestehen.

Die genaue Kenntniss der qualitativen Zusammensetzung der seltenen Mineralien besitzt, abgesehen davon, dass sie Vorbedingung zur richtigen quantitativen Analyse ist, auch desshalb Interesse, weil wir durch dieselbe eingehender als bisher erfahren, welche seltenen Elemente sich in Mineralien gegenseitig vertreten können und somit einander chemisch verwandt sind.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden die folgenden qualitativen Untersuchungen von seltenen Erden und seltenen Säuren vom Verfasser auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Gerhard Krüss unternommen, und es hofft Verfasser hierdurch einen kleinen Beitrag zur weiteren Kenntniss jener Erden und Säuren sowie der Mineralien, aus welchen sie gewonnen wurden, geliefert zu haben.

I. Theil.

Beiträge zur Kenntniss der Absorptions-Spectra erzeugenden seltenen Erden.

Jenes Oxyd, welches noch vor ungefähr zehn Jahren als Erbinerde bezeichnet und als das Oxyd eines einfachen Elementes betrachtet wurde, besteht wie bekannt nach den interessanten Untersuchungen von Marignac, Soret, Nilson, Cleve, Brauner und Anderen zum mindesten aus sieben verschiedenen Erden, aus der Scandin-, Ytterbin-, Thulin-, Erbin-, Terbinerde, aus derjenigen, welche Soret mit X benannte, und aus der Yttererde. Fernerhin zeigte vor wenig Jahren Lecoq de Boisbaudran durch fractionirte Fällung der Soret'schen Erde X und spectroscopische Untersuchung der einzelnen Fractionen, dass das X, oder Cleve's Holmium, aus zum mindesten zwei Elementen besteht; zugleich ging aus den interessanten Untersuchungen von W. Crookes hervor, dass wir es in der Yttererde wohl nicht mit dem Oxyd nur eines Elementes zu thun haben. So ist das „alte" Erbium allmählich in eine Reihe von Elementen zerlegt worden; das Erbium hat das Schicksal jenes Körpers getheilt, welcher im vorigen Jahrzehnt noch kurzweg als „Didym" bezeichnet wurde. Auch dieses haben wir zerfallen sehen und zwar zunächst in das „Samarium" und das „eigentliche" Didym, und letzteres besteht wiederum, wie aus den Untersuchungen von Auer von Welsbach hervorgeht, aus mindestens zwei verschiedenen Elementen, dem Neodym und dem Praseodym. In diesem Stadium befand sich die Chemie der seltenen Erden, als vor zwei Jahren G. Krüss und L. F. Nilson[1]) durch spectroscopische Unter-

[1]) G. Krüss und L. F. Nilson: Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden. Berl. Berichte XX, 2134.

suchung der aus Thoriten, Euxeniten, Fergusoniten, Wöhlerit und Cerit verschiedener Fundorte gewonnenen seltenen Erden zeigten, dass die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden aus einer bei weitem grösseren Anzahl von Componenten bestehen, als nach den Untersuchungen Soret's, Lecoq de Boisbaudran's, Auer von Welsbach's und Anderer anzunehmen war. Die spectroscopische Untersuchung der einzelnen Fractionen[1]), welche durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate aus Fergusonit- und Euxeniterden erhalten waren, hat gezeigt, wie unmöglich es ist, die gesammte Erbin- und Didymerde durch das früher so oft benutzte Mittel der theilweisen Zersetzung der Nitrate vollständig in ihre einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, zumal wenn man nur über einige Kilo Ausgangsmaterial dieser seltenen Mineralien verfügt. Auch gelang es Lecoq de Boisbaudran durch Combination der fractionirten Abtreibung der Nitrate mit fractionirter Fällung ihrer Nitratlösungen mittelst Ammoniak ebenso wenig, die Soret'sche Erde X vollständig zu spalten, und auch Auer von Welsbach's Methode der fractionirten Krystallisation von Ammoniumdoppelnitraten aus stark salpetersaurer Lösung war nicht im Stande, das Didym vollständig in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Nach Krüss und Nilson's Versuchen sind Neodym und Praseodym noch zusammengesetzte Körper, ausserdem scheint das Auer'sche Didymmaterial auch noch jenen Bestandtheil der Soret'schen Erde X enthalten zu haben, welchen genannte Autoren letzthin mit $X\gamma$ bezeichneten[2]).

So ist man zur Zeit noch nicht im Stande gewesen, nach den bekannten Trennungsmethoden irgend einen einzelnen Bestandtheil der Absorptionsspectra erzeugenden, gemischten

[1]) Siehe: Tabellen in der citirten Abhandlung von G. Krüss und L. F. Nilson.

[2]) Es sind in dieser Abhandlung für die einzelnen seltenen Elemente dieselben Bezeichnungen gewählt, wie sie von Krüss und Nilson: Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. XX 12. gewählt wurden.

Erden vollständig zu isoliren. Die nur um Geringes verschiedene Basicität dieser Erden, die fast gleiche Löslichkeit ihrer bis jetzt bekannten Salze und Doppelsalze erschwert im höchsten Grade die Lösung dieser Aufgabe. Man kommt diesem Ziele zunächst wohl dadurch näher, dass man beobachtet, wie die Natur selbst schon in diesem oder jenem Minerale, an diesem oder jenem Fundorte, die einen oder anderen Bestandtheile der Absorptionsspectra erzeugenden Erden insgesammt, oder nur theilweise abgelagert hat. So ist schon aus den citirten Studien über die Componenten der seltenen Erden von Krüss und Nilson ersichtlich, dass z. B. von den einzelnen Bestandtheilen der früheren Erde X, welche mit den Zeichen $X\alpha$, $X\beta$ . . . . . $X\eta$, belegt wurden, und deren Nitratlösung charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum besitzen, im

Minerale	nur die Elemente.
Thorit von Brevig	$X\alpha$, $X\delta$, $X\eta$,
Thorit von Arendal	$X\beta$, $X\gamma$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$
Wöhlerit von Brevig	$X\gamma$, $X\zeta$, $X\eta$
Cerit von Bastnäs	$X\alpha$, $X\eta$
Fergusonit von Arendal . . .	$X\beta$, $X\gamma$, $X\delta$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$
Fergusonit von Ytterby und Euxenite, von Hitterö und Arendal	$X\alpha$, $X\beta$, $X\gamma$, $X\delta$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$

vorkommen. So hat die Natur schon eine theilweise Sonderung dieser in ihren Eigenschaften so ähnlichen Elemente selbst vorgenommen, und um dieses beim weiteren Studium der seltenen Erden möglichst verwerthen zu können, ist es zunächst förderlich, eine weite spectroscopische Umschau unter den basischen Bestandtheilen seltener Mineralien der verschiedensten Fundorte zu halten. Diesem Zwecke dienten die citirten, früher von Krüss und Nilson ausgeführten Untersuchungen, und von diesem Standpunkt aus sind auch die folgenden Versuche unternommen.

Bei den spectroscopischen Beobachtungen bediente ich

mich des Universalspectralapparates von G. Krüss[1]) und verwendete durchweg das einfachere 60° Prisma von einer Stauung A — H_2 = 4° 18′. Ich bediente mich derselben Methoden wie G. Krüss, indem ich das Fadenkreuz bei Messung der Wellenlängen auf das Dunkelheitsmaximum der einzelnen Streifen einstellte. War dieses wegen zu grosser Absorption in einem Streifen unmöglich, so wurde die Flüssigkeit so weit verdünnt, bis der Streifen genau gemessen werden konnte. Untersucht wurden zunächst folgende Mineralien:

Yttrotitanit oder Keilhauit von Arendal[2]).

Schöne, dunkelbraune Stücke von Keilhauit mit glasglänzenden Spaltungsflächen, zum Theil auch mit fettglänzenden Krystallflächen wurden fein pulverisirt und zunächst im Perrot'schen Ofen in einem Graphittiegel mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Schwefelblumen und Soda geschmolzen. Diese Schmelze wurde desshalb ausgeführt, um eventuell Germanium aus dem Minerale ausziehen zu können, denn es sollte die Gelegenheit nicht unbenutzt gelassen werden, in diesem Titanminerale nach Germanium zu suchen. Die Schwefelnatriumschmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat, welches 150 g angewandten Minerals entsprach, nach den zur Auffindung des Germaniums von Clemens Winkler[3]) angegebenen Vorschriften behandelt, ohne das Vorhandensein von Germanoxyd im Keilhauit constatiren zu können.

Nachdem die Masse ordentlich ausgelaugt, wurde der getrocknete Rückstand mit der vierfachen Menge sauren Kaliumsulfates geschmolzen und in dem wässerigen Auszug dieser Schmelze die seltenen Basen der Yttrotitanits erhalten.

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIX, 2739.

[2]) Dasselbe war ein werthvolles Geschenk des Herrn Prof. Dr. Nilson in Stockholm an Herrn Dr. Krüss.

[3]) Journal f. pract. Chemie [2], 34, 177.

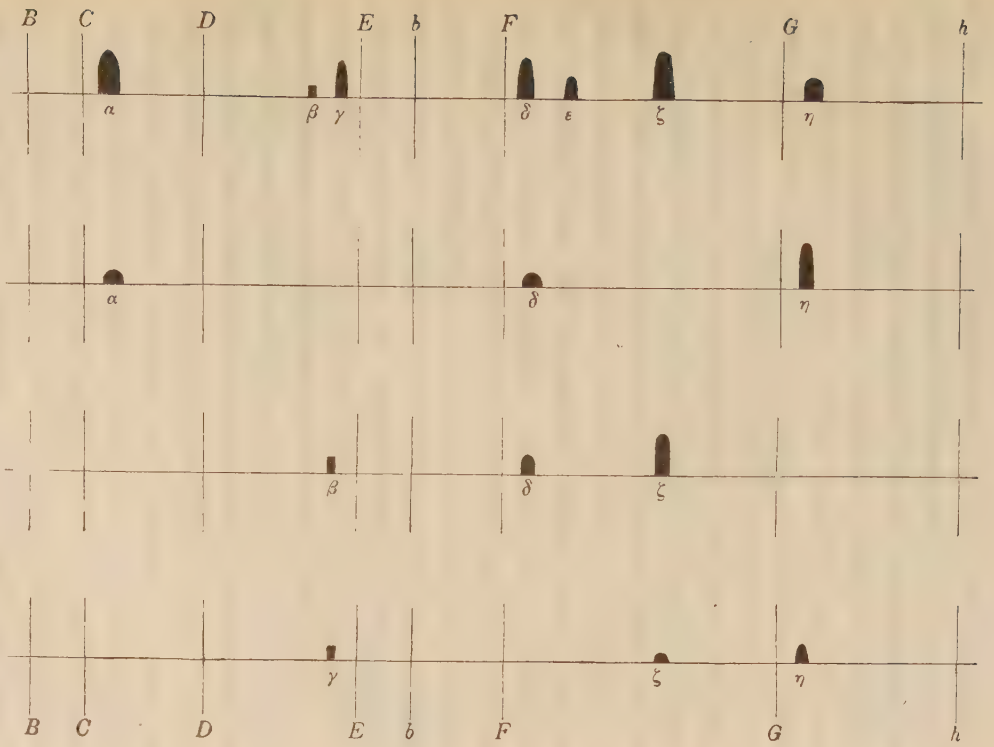
Aus salzsaurer Lösung mittelst Oxalsäure gefällt, hinterliessen die gemischten Erdoxalate nach dem Glühen ein weissgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Die geglühten Oxyde lösten sich nur schwer in Salpetersäure und wurden erst nach häufigem Abrauchen mit concentrirter Säure allmählich vollständig in Lösung gebracht. Das erhaltene Nitrat wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser wiederholt auf dem Wasserbade längere Zeit eingedampft, so dass in der schliesslich erhaltenen Nitratlösung der Keilhauiterden keine freie Salpetersäure vorhanden war. Diese Lösung zeigte das folgende Spectrum:

Keilhauit von Arendal.

Beobachtete Lage der Dunkelmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
421	683.1	684.0	Tm α	sehr schwach, als Tm α-linie durch Vergleich mit Tm aus Thorit von Arendal identificirt.
519	654.4	654.7	Er α	schwach.
863	580.3	579.2	Di γ	ziemlich schwach.
895	575.3	575.4	Di γ	schwach, schwächer als λ = 579.2.
1106	542.7	542.6	X β	sehr schwach.
1128	539.3	539.9	?	sehr schwach. Beobachtet in den Spectren des Holmiummaterials u. s. w. und durch directen Vergleich identificirt.
1240	523.0	523.1	Er β	ziemlich stark.
1254	521.3	521.5	Di δ	stark, stärker als λ 579.2, neuer Beweis für Verschiedenheit von Di γ und Di δ.
1589	485.9	485.5	X δ	ziemlich schwach, bedeutend stärker als X β.
2088	452.0	452.6	X ζ	stark, stärker als X δ.

Bemerkenswerth ist, dass Samarium unter den Keilhauiterden nicht beobachtet und nur acht Bestandtheile der Di-, Er-, Tm- und X-Erden im Yttrotitanit aufgefunden wurden. Es ist dieses eine verhältnissmässig geringe Anzahl, wenn man sie vergleicht mit jener, welche die so sehr complexen Erden anderer seltener Mineralien zusammensetzt. Am intensivsten waren die Linien Diδ = 521.5 und Xζ = 452.6 zu beobachten, während fast alle anderen Streifen schwach, oder äusserst schwach auftraten. Die Körper Diδ und Xζ, deren Nitrate bei $\lambda = 521{,}5$, bezw. bei $\lambda = 452.6$ Linien gaben, werden demnach aus dem Gemisch der Keilhauiterden aller Wahrscheinlichkeit nach leichter isolirbar sein, als aus den Erden anderer Mineralien; dahin gehende Versuche sollen unternommen werden.

Das isolirte intensive Auftreten der Linie Xζ ist fernerhin desshalb beachtenswerth, weil dasselbe einen weiteren Beleg für die von Krüss und Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Soret'schen Erde X liefert. Man vergleiche das Keilhauitspectrum zum Beispiel ebenso wie das Spectrum der Erden aus Brevig-Thorit und Wöhlerit mit dem eines gewöhnlichen Holmiummateriales, so sieht man, dass die Holmiumlinien, welche mit X bezeichnet wurden, nicht dem Nitrat eines, sondern jenem mehrere Elemente zukommen. Es geht dieses schon aus folgender Figur hervor, in welcher in ein Schema der Frauenhofer'schen Linien einmal die X-linien insgesammt, ferner die im Brevig-Thorit, Wöhlerit, im Keilhauitspectrum beobachteten X-linien nach ihrer verschiedenen, innerhalb eines und desselben Spectrums relativen Intensität schwächer oder stärker eingetragen sind.



1. Holmiummaterial von verschiedenen Fundorten und nicht fractionirt.

2. Holmium aus Thorit von Brevig.

3. Holmium aus Keilhauit von Arendal.

4. Holmium aus Wöhlerit von Brevig.

Schon aus diesen schematischen Zeichnungen, welche sich streng an die Beobachtungen halten, ist ersichtlich, dass die Antheile des früheren Holmiums, welche im Thorit, Wöhlerit und Keilhauit vorkommen, untereinander verschieden sind, während derjenige Körper, dessen Nitrat die Linie X_ε liefert, im Keilhauit, ebenso wie im Brevig-Thorit und -Wöhlerit nicht vorkommt. Dieser Antheil der Soret'schen Erde X findet sich nach den Untersuchungen von Krüss und Nilson im Thorit, Fergusonit und Euxenit von Arendal, sowie in den Fergusoniten von Ytterby und Euxeniten von Hitterö.

Was das Vorkommen des Didym's im Keilhauit betrifft, so konnte nach obigen Messungen nur das Auftreten der Bestandtheile Di_γ und Di_δ beobachtet werden. Dass nur die den Nitraten dieser Körper zukommenden Linien im Keilhauitspectrum vorhanden sind, während alle anderen Di-linien fehlen, ist ebenfalls ein weiterer Beleg für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms. So waren in der neutralen Nitratlösung der Erden von Brevig-Thorit die Di_γ-linien bei $\lambda = 579.2$ und 575.4 ziemlich schwach, beziehungsweise schwach sichtbar, während zu gleicher Zeit die mit Di_ϑ und Di_ι berechneten Linien bei $\lambda = 445.1$ und 444.7 sehr stark sichtbar waren. Dagegen traten im Keilhauitspectrum die Di_γ-linien in gleicher Weise ziemlich schwach, beziehungsweise schwach auf, ohne dass die Linien Di_ϑ und Di_ι überhaupt vorhanden waren. Diese Erscheinung dürfte nicht zu beobachten sein, falls $\lambda = 579.2$, 575.4, 445.1 und 444.7 dem Nitrate nur eines Elementes zukämen. Weitere Beweise für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms liessen sich aus dem isolirten starken Auftreten des Di_δ bei $\lambda = 521.5$ ableiten, sie seien hier jedoch nicht weiter ausgeführt, da Alles aus den in dieser und in der oben citirten Abhandlung enthaltenen Tabellen selbst ersichtlich ist. Aus den Beobachtungen vom Keilhauitspectrum lassen sich in der That eine Anzahl von Belegen für die von Krüss und

Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden herleiten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass spectroscopisch Spuren von Uran im Yttrotitanit nachgewiesen werden konnten.

Gadolinit von Hitterö.

Der Gadolinit, ein so häufig zur Darstellung seltener Erden benutztes Mineral, ist spectroscopisch noch nicht in gleicher Weise wie die Euxenite, Fergusonite, Thorite, Keilhauit u. s. w. untersucht worden. Es wurden desshalb 120 g dieses Minerals von Hitterö auf das feinste gepulvert, auf dem Wasserbade mehrere Male mit concentrirter Salzsäure abgeraucht und hiedurch unter Abscheidung von Kieselsäure vollständig aufgeschlossen. Die aus der salzsauren Lösung gefällten Oxalate lieferten ein stark gelbes Oxyd, dessen Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt und längere Zeit erwärmt wurde. Nach dem Aufnehmen mit etwas Wasser wurde die Lösung abermals längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, und dieses fünf Mal wiederholt, bis eine vollständig neutrale Nitratlösung der Gadoliniterden erhalten wurde. Dieselbe zeigte folgendes Spectrum:

(Siehe folgende Seite.)

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohr-trommel	Beobachtete Wellen-länge			
296	727.8	728.3	Di α	ziemlich stark
398	690.7	690.5	Di x	sehr schwach
419	683.7	684.0	Tm α	schwach
453	673.5	—	?	sehr schwach
525	653.1	654.7	Er α	ziemlich schwach, durch Vergleich identificirt mit Er α
574	641.7	640.4	X α	schwach
733	605.5	—	?	äusserst schwach
788	592.9	591.5 [1])	Di	äusserst schwach
863	580.3	579.2	Di γ	sehr stark
895	575.3	575.4	Di γ	stark
1105	542.8	542.6	X β	sehr schwach
1128	539.3	539.9	? [2])	schwach $> \lambda = 539.9$
1241	522.9	523.1	Er β	stark
1257	520.9	521.5	Di δ	ziemlich stark
1347	511.2	512.2	Di ε	schwach
1589	485.9	485.5	X δ	ziemlich stark
1728	476.6	477.7	Sm β	sehr schwach
2084	452.2	452.6	X ζ	sehr stark
2203	444.1	444.7	Di ι	kaum sichtbar
2453	428.2	428.5	X η	sehr schwach

[1]) Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen fast gleich stark ist; identificirt mit Di = 591.5.

[2]) Siehe Keilhauit.

Im Gadolinit kommt eine bedeutend grössere Anzahl seltener Erden vor als im Keilhauit. Bemerkenswerth ist das Fehlen von Smα, sowie von Diζ, Diη und Diϑ im vorliegenden Gadolinitmaterial, das Vorkommen von Di$\varkappa$, für dessen Nitrat im Spectrum die Linie bei $\lambda = 690.5$ beobachtet werden konnte Das Di$\varkappa$ wurde von Krüss und Nilson bisher nur im Cerit von Bastnäs und in keinem anderen der untersuchten Mineralien gefunden. Ferner wurde die Linie bei $\lambda = 539.9$ beobachtet, welche schon von Krüss und Nilson in den Spectren des Holmiummateriales, dem der Erden aus Wöhlerit und Thorit von Brevig aufgefunden, jedoch noch nicht mit einer früher beobachteten Linie identificirbar war. Erwähnt sei, dass ausserdem noch zwei Linien und zwar bei $\lambda = 673.5$ und $\lambda = 605.5$ beobachtet wurden, welche bisher nicht mit Sicherheit der einen oder anderen Erde zugeschrieben werden konnten.

Vor Allem sei jedoch darauf hingewiesen, wie ungünstig die Wahl gerade des Gadolinites, der so häufig schon zur Darstellung der Erbin- und Didymerden gedient hat, als Ausgangsmaterial für Arbeiten über das eine oder andere jener seltenen Elemente ist. Der Vortheil des hohen Gehaltes an Erden wird kaum den Nachtheil der grossen Complexheit derselben aufheben, falls sich nicht bessere Methoden zur Trennung dieser seltenen Erden auffinden lassen. Um dieses zu zeigen, sei die qualitative Zusammensetzung, wie sie sich durch spectroscopische Untersuchung erkennen liess, von 12 Hauptfractionen mitgetheilt, in welche die gesammten Gadoliniterden durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate ihrer Basicität nach zerlegt wurden.

Gadolinit von Hitterö, fraktionirt.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorbtionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen				
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V
296	727.8	728.3	Di α	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	sehr schwach
398	690.7	690.5	Di $\varkappa$	sehr schwach	kaum sichtbar	—	kaum sichtbar	—
419	683.7	684.0	Tm α	—	—	—	—	—
453	673.5	—	?	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar
525	653.1	654.7 [1]	Er α	schwach	schwach	schwach	schwach	ziemlich stark
574	641.7	640.4	X α	schwach	schwach, schwächer als $\lambda = 654.7$	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach
733	605.5	—	?	äusserst schwach	äusserst schwach	—	—	—
788	592.9	591.5 [2]	Di	schwach	sehr schwach	äusserst schwach	–	–
863	580.3	579.2	Di γ	sehr stark	sehr stark	sehr stark	zieml. schwach	zieml. schwach
895	575.3	575.4	Di γ	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	schwach
1105	542.8	542.6	X β	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	schwach
1128	539.3	539.9	? [3]	sehr schwach $> \lambda = 542.6$	etwas stärker als $\lambda = 539.9$	ziemlich viel stärker als $\lambda = 539.9$	sehr schwach $> \lambda = 539.9$	zieml. schwach
1241	522.9	523.1	Er β	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	sehr stark
1257	520.9	521.5	Di δ	stark	stark	ziemlich stark	zieml. schwach	stark
1347	511.2	512.2	Di ε	schwach	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—
1589	485.9	485.5	X δ	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	zieml. schwach	ziemlich stark
1728	476.6	477.7	Sm β	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar
2084	452.2	452 6	X ζ	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark
2203	444.1	444.7	Di ι	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar
2453	428.2	428.5	X η	ziemlich stark	ziemlich schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—

[1]) Identificirt durch Vergleich mit anderem Material. — [2]) Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen ziemlich gleich stark ist, identificirt mit Di = 591.5. — [3]) Siehe Keilhauit.

Gadolini von Hitterö (Fortsetzung).

Von G. Krüss und L. F. Nilson beobacht. Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen						
		Fraction VI	Fraction VII	Fraction VIII	Fraction IX[1])	Fraction X[1])	Fraktion XI	Fraction XII
728.3	Di α	—	—	—	—	—	—	—
690.5	Di κ	—	—	—	—	—	—	—
681.0	Tm α	sehr schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
673.5)	?	—	—	—	—	—	—	—
654.7	Er α	schwach	schwach	schwach	kaum sichtb.	—	schwach	kaum sichtbar
640.4	X α	kaum sichtb.	kaum sichtb.	kaum sichtb.	—	—	—	—
605.5)	?	—	—	—	—	—	—	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—	—
579.2	Di γ	kaum sichtb.	—	—	—	—	—	—
575.4	Di γ	—	—	—	—	—	—	—
542.6	X β	kaum sichtb.	kaum sichtb.	kaum sichtb.	—	—	kaum sichtbar	—
539.9	?	kaum sichtb.	kaum sichtb.	kaum sichtb.	—	—	kaum sichtbar	—
523.1	Er β	ziemlich stark	zieml. stark	zieml. stark	—	—	ziemlich stark	ziemlich schwach unbedeut. stärker als λ = 654.7
521.5	Di δ	sehr schwach	schwach	sehr schwach	—	—	schwach	—
412.2	Di ε	zieml. schw.	zieml. schw.	—	—	—	—	—
585.5	X δ	schwach	zieml. schw.	zieml. schw.	—	—	zieml. schwach	sehr schwach
447.7	Sm β	—	—	—	—	—	—	—
452.6	X ζ	schwach	schwach	zieml. schw.	—	—	sehr schwach	—
444.7	Di ι	—	—	—	—	—	—	—
428.5	X η	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Bei Fraction IX und X sind die Nitrate nicht sehr stark abgetrieben und ein Theil der zersetzten basischen Nitrate spectroskopisch untersucht.

In allen Fractionen sind also stets die Nitrate einer ganzen Reihe von Elementen neben einander vorhanden, und es verhält sich der Gadolinit wie der Euxenit und Fergusonit; auch in jenen Fractionen, in welchen von den Absorptionsspectra erzeugenden Erden nur Tm α und Er α oder nur Tm α zu erkennen waren, befand sich neben diesen die farblose Ytterbinerde. Man kann demnach bei Benutzung des früher so oft verwendeten Gadolinites, Euxenites und anderer Mineralien, die eine grosse Anzahl der seltenen Erden enthalten, nur dann zur Isolirung des einen oder anderen Elementes gelangen, wenn man ein bedeutendes Ausgangsmaterial, wie z. B. 20—25 Kilo, zur Verfügung hat.

In Obigem ist gezeigt, dass man eventuell leichter zum Ziele gelangt, wenn man unter Benutzung der Ergebnisse spectroscopischer Untersuchung als Ausgangsmaterial ein derartiges Material wählt, in welchem von Natur aus nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl der seltenen Erden vorhanden ist. So sollen denn zunächst die Erden des Keilhauites in grösserer Menge verarbeitet und die Isolirung der X ζ, Di δ und eventuell Er β versucht werden.

II. Theil.

Ueber die seltenen Säuren des Euxenites.

Da nach Untersuchungen von G. Krüss und L. F. Nilson über die seltenen Säuren des Fergusonites[1]) sich die merkwürdige Thatsache ergeben hatte, dass auch unter Benützung der zur Trennung der seltenen Säuren als vorzüglich anerkannten Methode von Marignac[2]) es fast unmöglich ist, reine Niobsäure aus einem Gemisch von Fergusonitsäuren zu isoliren, so sollte die Gewinnung reinen Niobmaterials aus Euxenitsäuren versucht werden und zugleich eine qualitative Analyse dieser Säuren ausgeführt werden.

Der Euxenit wird häufig zur Darstellung reiner Niobsäure genommen, einestheils desshalb, weil er ein tantalfreies Präparat liefern soll, anderentheils wegen der grossen Menge Niobsäure, die er enthält. Die besten, von Rammelsberg ausgeführten Analysen von Euxenit von Arendal ergaben folgendes Resultat:

	v. Aloö bei Arendal	von Möre b. Arendal
Nb_2O_5	36,04	35,83
SnO_2	21,73	24,33
YO	28,22	17,23
ErO	3,49	9,39
CeO	3,26	2,34
FeO	1,42	3,61
UO	4,91	8,86
	99,07	101,59

[1]) Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft XX. 9.

[2]) Arch. des sc. phys. et nat. 1865 et 1866.

Es standen mir 6 Kilo Säuren, die aus Euxenit von Arendal gewonnen waren, zur Verfügung, welche durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. L. F. Nilson Herrn Dr. Krüss als werthvolles Geschenk übersandt worden waren.

Der feingepulverte Euxenit war in grossen Platinschaalen mit der vierfachen Menge Kaliumhydrosulfates aufgeschlossen worden. Die Schmelze wurde fein pulverisirt, in grossen Glascylindern mit kaltem Wasser übergossen und so wiederholt decantirt und hiedurch alle basischen Bestandtheile als Sulfat ausgezogen, während die Metallsäuren im Rückstand verblieben. Das rückständige Gemisch der Säuren wurde so lange mit Wasser behandelt, bis kein Sulfat der seltenen Erden mehr in Lösung ging, und hierauf auf dem Wasserbade mehrere Tage lang mit concentrirter Salzsäure digerirt, wodurch ungefähr 3,5 % Eisen dem Säuregemisch entzogen werden konnten.

Auffindung von Zircon und Titan im Euxenit.

Als die salzsaure Lösung abfiltrirt und eingedampft worden war, schieden sich beim Erkalten asbestähnliche Krystalle ab. Unter dem Microscop zeigten sich Conglomerate von Prismen, sternförmig gelagert, dazwischen amorphe Massen. Die Krystalle wurden über Schwefelsäure getrocknet und waren löslich in Wasser, ebenso leicht in verdünnter Salzsäure. Die Form der Krystalle sowohl, als ihre Unlöslichkeit in concentrirter Salzsäure liessen auf Zirconoxychlorid ZrO_2Cl_6 schliessen. Dieselben wurden mit wenig Wasser angerieben und diese Mischung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali getröpfelt. Es erfolgte augenblicklich Lösung. Beim Kochen schied sich ein Theil der gelösten Zirconerde wieder aus, ebenso beim Zusatz von Ammoniak. Mit Phosphorsäure und phosphorsaurem Natron entstand aus der salzsauren Lösung ein weisser Niederschlag

von phosphorsaurer Zirconerde. Auf Zusatz von Oxilsäure zur Lösung des Oxychlorids entstand ein schleimiger weisser, beim Umrühren anfangs verschwindender, dann bleibender Niederschlag. Die Fällung war aber unvollständig, da durch die freiwerdende Salzsäure ein Theil wieder gelöst wurde. Oxalsäure im Ueberschuss zugesetzt löst diesen Niederschlag beim Erwärmen wieder vollständig auf, ebenso löst sich der Niederschlag leicht in oxalsaurem Ammon, aus welcher Lösung die Zirconerde durch Ammoniak wieder vollständig gefällt wird. Diese letzte Reaction, welche von Berlin aufgefunden wurde, zeigt unzweifelhaft, dass die untersuchten Krystalle Zirconsalz waren.

Die aus dem Euxenit erhaltenen Zirconkrystalle konnten leider nicht gemessen werden, da dieselben schlecht ausgebildet waren. Es konnte jedoch constatirt werden, dass sie in Bezug auf ihren Habitus und ihre optischen Eigenschaften übereinstimmen mit denjenigen des von M. Weibull gemessenen $ZrOCl_2 + 8H_2O$.

Die oben erwähnten nicht krystallisirten Massen, welche sich zuerst aus der salzsauren Lösung abgeschieden hatten, zeigten zirconähnliche Reactionen, diese Massen waren jedoch fast unlöslich in kohlensaurem Kali. Herrmann hatte schon gefunden, dass Zirconerde mit nur sehr geringem Prozentsatz Aluminium oder Titan verunreinigt, dieses Verhalten der Unlöslichkeit in kohlensaurem Kali zeigt. In der That waren in diesen Bestandtheilen des Euxenites nicht unbeträchtliche Mengen von Titan vorhanden, denn beim Zusatz von Zink und Salzsäure zu einem Theil der Substanz traten sofort die bekannten Reductionserscheinungen auf, durch die unzweifelhaft die Anwesenheit von Titan erwiesen wurde.

Zircon und Titan waren bis jetzt noch nicht im Euxenit aufgefunden worden. Die Menge derselben betrug im Euxenit von Arendal in Summa ungefähr 1 %. Das Vorkommen von Zircon ist vielleicht desshalb interessant, weil man hiernach

und gemäss dem von Rammelsberg behaupteten Vorkommen von Zinn im Euxenit annehmen müsste, dass Titan das Zinn im Zinnniobat theilweise zu vertreten im Stande ist.

Im Anschluss hieran sei darauf aufmerksam gemacht, mit welcher Hartnäckigkeit die seltenen Erden zum Theil an den seltenen Säuren haften. Trotzdem aus dem in Arbeit genommenen Säuregemisch durch wiederholtes Behandeln mit Kaliumhydrosulfat keine Basen mehr ausgezogen werden konnten, so befanden sich Letztere als Didym noch in dem Salzsäureauszug, aus welchem Zircon und Titan gewonnen waren, wie folgende Untersuchungen zeigen.

Die von dem Zirconoxychlorid abfiltrirte Salzsäurelösung wurde mit Oxalsäure versetzt, wobei sofort ein weisser Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde geglüht und hinterliess ein beim Erhitzen anfangs noch weisses, beim Erkalten braun werdendes Oxyd. In Salpetersäure war es fast unlöslich, konnte jedoch, nachdem es ungefähr zwanzig Mal mit concentrirter Salpetersäure abgeraucht worden war, fast vollständig in Lösung gebracht werden. So wurde ungefähr $^{3}/_{4}$ des ursprünglich 5 Gramm betragenden Oxydes in Nitrat verwandelt. Die eingeengte neutrale Lösung zeigte folgende Absorptionsstreifen:

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
868	579.5	579.2	Di γ	schwach
889	576.2	575.4	Di γ	kaum messbar, äusserst schwach
1249	521.9	521.5	Di δ	äusserst schwach

Hieraus ist ersichtlich, dass vor Allem Bestandtheile des Didyms, welche als schwächste Basen unter den seltenen

Erden zu betrachten sind, auf das hartnäckigste den seltenen Säuren anhaften, und aus dem gemeinsamen Auffinden des Diγ und Diδ zusammen mit Zircon und Titan in einer und derselben von den Euxenitsäuren genommenen Portion ist vielleicht zu folgern, dass diese seltenen Erden in Bezug auf ihre Basicität der Zirconerde und Titansäure sehr nahe stehen, also auch schon vielleicht als schwache Säure aufzutreten im Stande sind.

Auffindung von Germanium im Euxenit.

Nachdem die gesammten in Arbeit genommenen Säuren mit Salzsäure behandelt und so, wie oben mitgetheilt, Zircon-, Titan- und Didymoxyde ausgezogen waren, wurden sie wiederholt mit je 20 Liter Wasser decantirt, um alles in Lösung gegangene Eisenchlorid und den letzten Rest Salzsäure zu entfernen. Auf Zusatz von Oxalsäure in diesem Waschwasser entstand nochmals ein Niederschlag, der sich wiederum als Didymerden erwies. Die aus demselben dargestellte Nitratlösung zeigte dasselbe Spectrum wie oben mitgetheilt und bewies die Anwesenheit von Diγ und Diδ.

Hierauf wurden die Säuren in grossen Kolben 8 Tage lang auf dem Wasserbade mit Schwefelammonium digerirt, um Zinn und Wolfram zu entfernen. Nachdem die Flüssigkeit abgegossen, wurde der Rückstand mit Wasser aufgeschlämmt, nach einem Tage decantirt und zusammen mit der Schwefelammoniumlösung zur Trockne verdampft. Eine Probe davon wurde erhitzt, um Schwefel und Chlorammonium zu entfernen, es verblieb jedoch ein weisser, feuerfester Rückstand. Die mit diesem Rückstand vorgenommene qualitative Untersuchung ergab die völlige Abwesenheit von Arsen, Zinn, Antimon, Wolfram, Molybdän. Der feuerfeste Rückstand dieses Schwefelammoniumsauszuges war wiederum leicht in Schwefelammonium löslich. Da einige mit diesem Rückstand vorgenommene Reactionen mir die Vermuthung auf-

drängten, es könne nur Germanium vorliegen, so wurde die ganze Menge auf Germanium nach Cl. Winklers Vorschrift verarbeitet und in der That aus Euxenit Germanium gewonnen.

Der Rückstand des Schwefelammoniumauszuges wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Kalilauge und Schwefelammonium versetzt, hierauf Schwefelsäure im Ueberschuss zugegeben und 10 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand ein ziemlich voluminöser Niederschlag, welcher abfilterirt, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure, dann mit schwefelwasserstoffhaltigem Alcohol, zuletzt mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Da der Niederschlag stark mit Schwefel verunreinigt war, so wurde Letzterer im Kohlensäurestrom herausdestillirt, hierauf ein Theil des zurückbleibenden Sulfides im Wasserstoffstrom reducirt. Es entwich Schwefelwasserstoff und es setzten sich dicht hinter dem Schiffchen, in welchem sich das Sulfid befand, dünne Täfelchen, sowie ein gefiederter Krystallbeschlag von Sulfür ab, welcher im auffallenden Lichte Metallglanz zeigte, im durchfallenden Lichte jedoch lebhaft roth erschien, also vollkommen die von Cl. Winkler dem Sulfür des Germaniums zugeschriebenen Eigenschaften besass.

Ein anderer Theil des Sulfides wurde stärker im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei eine krystallinische Masse von Germanium hinterblieb, welche alle Eigenschaften, die diesem Metall zukommen sollten, zeigten. In fein vertheiltem Zustande ist es etwas flüchtig, verwandelt sich beim Erhitzen in feuerbeständiges weisses Oxyd, welches im Wasser löslich ist, und schmilzt unter Borax zu einem grauweissen Regulus zusammen.

Eine geringe Menge des Metalles wurde mit der achtfachen Menge trockenen Quecksilberchlorides vorsichtig er-

wärmt und auf diese Weise einige Tropfen des bei 86° siedenden Germanchlorids erhalten[1]). Das Chlorid schied beim Eingiessen in Wasser wiederum weisses Oxyd aus.

Eine kleine Quantität Germaniumoxyd, welche Herr Cl. Winkler Herrn Dr. Krüss zum Vergleich übersand, stimmte in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Euxenit erhaltenen völlig überein; es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass das Ekkasilicium zusammen mit den vielen anderen seltenen Elementen sich im Euxenit vorfindet.

Wenn auch im Euxenit nur wenige zehntel Prozent Germaniumoxyd aufgefunden werden konnten, so besitzt dieses dennoch vielleicht Interesse, weil das Vorkommen des aus der Himmelfürst-Fundgrube zu Freiberg gegrabenen Argyrodites, in welchem von Cl. Winkler das Germanium entdeckt wurde, nur ein sehr geringes war und dieses Mineral jetzt nicht mehr zu Tage gefördert wird. Ausserdem ist das Vorkommen von Germanium im Euxenit desshalb interessant, weil wir hiernach annehmen müssen, dass Germanium im Stande ist, in Mineralien Titan beziehungsweise Zircon zu vertreten. Aus diesen Gründen musste man vermuthen, dass Germanium sich auch in anderen Mineralien neben vierwerthigen Elementen, zusammen mit Titan vorfinden könnte, und so wurden grössere Mengen Rutils, Yttrotitanites und Gadolinites aufgeschlossen und auf Germanium verarbeitet. Leider waren diese zeitraubenden und zum Theil anstrengenden Arbeiten nicht von Erfolg begleitet, da Germanium in keinem dieser Mineralien nachgewiesen werden konnte.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass nach Privatmittheilungen des Herrn Cl. Winkler an Herrn Dr. Krüss auch von Ersterem jetzt Germanium aus Euxeniten gewonnen worden war.

---

[1]) Das Thermometer zeigte 85° an, die Menge des übergehenden Chlorides war jedoch zu gering, um den Siedepunkt genau ermitteln zu können.

Untersuchung des Hauptbestandtheils der Euxenitsäuren von Arendal.

Nachdem durch Oben erwähnte Arbeiten geringe Mengen von Zirconoxyd, Germanoxyd, sowie Spuren von Titansäure aus dem vorliegenden Säuregemisch entfernt waren, wurde dasselbe einer weiteren Untersuchung unterzogen. Dasselbe sollte nach den vorliegenden quantitativen Analysen aus einem Gemisch von Zinnsäure und Niobsäure bestehen. Es konnte jedoch weder die eine noch die andere Säure, wie aus Folgendem ersichtlich ist, im Euxenit von Arendal aufgefunden werden.

Die Säuren wurden im Anschluss an die oben erwähnten Operationen, um geringe Mengen anwesenden Eisensulfids zu entfernen, mit 30%iger Salzsäure einen Tag digerirt, den zweiten Tag auf einem Gasofen eine Stunde im Kochen erhalten und mehrere Tage absetzen lassen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit blieb aber milchig weiss, auch war eine Filtration unmöglich, da die fein suspendirte Substanz stets durchs Filter ging und so eine Trennung unmöglich war.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft; hierauf mit wenig Wasser übergossen und kurze Zeit gekocht, um die Chloride auszuziehen. Der wässerige Auszug erstarrte beim Erkalten zu einer Gallerte und es zeigte die Behandlung derselben mit Zink und Salzsäure, dass ziemliche Mengen von Titansäure vorlagen. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Euxenitsäuren zeigte fast gar keine Reductionserscheinungen mehr. Er sollte nach den früher ausgeführten Untersuchungen von Rammelsberg und Anderen aus Niobsäure bestehen.

Die gelatinöse Masse wurde mit den anderen nicht gelösten Rückständen zusammen wieder zur Trockne verdampft. Um die Niobsäure zu isoliren und von beigemengter Titansäure zu trennen, so wurde die Trennungsmethode von Ma-

rignac in Anwendung gebracht, welche sich auf die verschiedene Löslichkeit der Doppelfluoride, beziehungsweise Doppeloxyfluoride der seltenen Säuren stützt. Die Säuren wurden zunächst mehreremal mit Flusssäure auf dem Wasserbade digerirt und die Filtrate vereinigt. Auffallenderweise ging nur wenig der in Arbeit genommenen Säuren in Lösung. Den Rückstand, der von Flusssäure gar nicht mehr angegriffen wurde, rauchte ich mehrere Male mit concentrirter Schwefelsäure ab und behandelte dann mit Eiswasser, wobei jedoch wiederum nichts in Lösung ging. Ebenso wenig konnte der Rückstand durch wiederholtes Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Lösung gebracht werden. Die Annahme, dass die in Flusssäure unlöslichen Bestandtheile der Euxenitsäure der Säure noch anhaftende Basen wären, konnte hierdurch also nicht bestätigt werden. Es lagen in der That seltene Säuren vor, welche durch keine der uns zu Gebote stehenden Mittel in Lösung gebracht werden konnten.

Der in Flusssäure gelöste Theil der Euxenitsäuren wurde mit saurem Kaliumfluorid versetzt und die hierbei ausfallenden Doppelfluoride aus Wasser umkrystallisirt. Die Krystallmassen waren ihrer äusseren Erscheinung nach dem Kaliumnioboxyfluorid gleich. Es waren ebenfalls perlmutterglänzende dünne Blättchen. Als diese Krystallmassen nach dem Abfiltriren wieder in Lösung gebracht werden sollten, zeigte es sich, dass ein geringer, in Wasser unlöslicher schleimiger Rückstand blieb, was wohl nur Kaliumsiliciumfluorid sein konnte. Da dieses in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als das Kaliumnioboxyfluorid, so wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und so unter steter Vernachlässigung der schwerlöslichen Bestandtheile ein Doppelfluorid erhalten welches frei von Kaliumsiliciumfluorid war. Auf diese Weise wurden etwa 100 Gramm Doppelfluorid erhalten, welche reines Kaliumnioboxyfluorid sein mussten, falls die Hauptsäure im Euxenit Niobsäure ist. Es wurden einige Ana-

lysen[1]) des bei 100° getrockneten Doppelfluorides ausgeführt, welche folgende Resultate hatten:

I.

Angew. Doppelfluorid	= 0,6979	gr	Berechnet:
Gef. K_2SO_4	= 0,0602	gr	0,4293 gr K_2SO_4
Gef. Nb_2O_5	= 0,20675	gr	0,3425 gr Nb_2O_5

II.

Angew. Doppelfluorid	= 1,1473	gr	Berechnet:
Gef. K_2SO_4	= 0,07	gr	0,7057 gr K_2SO_4
Gef. Nb_2O_5	= 0,388445	gr	0,5631 gr Nb_2O_5

Die Analysen zeigen also, dass kein Kaliumnioboxyfluorid von der Formel $2KFl \cdot NbOFl_3$ vorlag. Allerdings glich äusserlich, wie schon erwähnt, das analysirte Salz ausserordentlich dem Kaliumnioboxyfluorid. Letzteres krystallisirt jedoch in Täfelchen des monoklinen Systems, während das vorliegende Salz, wie aus den gütigen Untersuchungen des Herrn Dr. W. Muthmann hervorgeht, aus dünnen Blättchen bestand, die meistens verzerrte reguläre Octaeder waren. Die Krystalle sind optisch vollkommen isotrop und zeigen keine Spur von Anomalie. Dieselben sind meist vollständig verzerrt, und nur selten wurden solche mit allseitig gleich ausgebildeten Flächen beobachtet.

Die krystallographische Untersuchung ergab also ebenso wie die quantitative Analyse der vorliegenden Doppelfluoride, dass der Hauptbestandtheil der Euxenitsäuren von Arendal nicht identisch ist mit der aus Niobit und anderen Niobmineralien gewonnenen Nb_2O_5. Dies konnte auch durch folgende qualitative Reactionen bestätigt werden.

Die Krystalle wären schwer löslich in Salzsäure. Diese Lösung zeigte folgende Reactionen:

Mit Ammoniak = Niederschlag, schmutzig weiss, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

---

[1]) Nach der Methode von Krüss und Nilson. Berl. Ber. XX, 1687.

Mit Schwefelammonium = Niederschlag, schwarzbraun, unlöslich im Ueberschuss.
Mit Natronlauge = Niederschlag, schmutzig weiss, unlöslich im Ueberschuss.
Mit Oxalsäure = Keinen Niederschlag.
Mit Ferrocyankalium = Spuren von Fe.

Lösung in Salpetersäure:

Mit Ammoniak = Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss.
Mit Schwefelammonium = brauner Niederschlag, bedeutend stärker als in der salzsauren Lösung.
Mit Natronlauge = Niederschlag unlöslich im Ueberschuss.

Mit Zink und Salzsäure zeigten sich keine Reductionserscheinungen, die Lösung blieb völlig farblos. Diese sehr empfindliche Reaction zeigte also auch die völlige Abwesenheit von Niob im Euxenit. Zum Schluss seien hier noch die Perlen erwähnt, die mit den Krystallen dargestellt werden:
Phosphorsalzperle: In der Oxydationsflamme blaugrün,
In der Reductionsflamme farblos.
Boraxperle: In Beiden farblos.

Zum Schluss wurde noch versucht, eventuell aus den Krystallgemischen reine Niobsäure durch die vor Kurzem aufgefundene Methode von Krüss und Nilson[1]) zu isoliren. Die in Wasser gelösten Doppelfluoride wurden mehrere Tage lang unter fortwährendem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Es schied sich auch ein wenig des charakteristischen weissen Pulvers ab, welches der Formel $2\,K\,Fl\,.\,3\,Nb\,O_2\,Fl$ entsprechen müsste. Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

Angew. Oxyfluorid	= 0,8190 gr	Berechnet:
Gef. $K_2\,S\,O_4$	= 0,5032 gr	0,2588 gr
Gef. $Nb_2\,O_5$	= 0,110 gr	0,5975 gr

Die durch Auskochen abgeschiedene Substanz war nach diesen quantitativen Untersuchungen kein basisches Kalium-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XX, 1689.

nioboxyfluorid, welches beim Kochen der Doppelfluoridlösung hätte ausfallen müssen, falls der Hauptbestandtheil der Euxenitsäuren Niobsäure wäre. Also auch hierdurch konnte dies schon oben erhaltene Ergebniss von neuem bestätigt werden und gezeigt, dass die Hauptsäure des Euxenites bis jetzt mit keiner der bekannten seltenen Säuren identificirbar ist. Die ausserordentlich geringe Reactionsfähigkeit derselben erschwert im höchsten Grade ihre weitere Untersuchung, jedoch soll dieselbe in Angriff genommen werden, zumal es den Anschein hat, dass diese Säure vielleicht identisch ist mit jener, deren Vorkommen von Krüss und Nilson in bestimmten Fractionen der aus Fergusonitsäuren gewonnenen Doppelfluoride (s. die wiederholt citirte Abhandlung) beobachtet wurde; dieselbe scheint ein Moleculargewicht zu besitzen, welches zwischen jenem der Tantalsäure und Niobsäure liegt und ist auf keinen Fall ein Gemisch von diesen beiden Säuren, denn es konnte aus grösseren Mengen des vorliegenden Säurematerials nicht die geringste Spur des in Krystallform so charakteristischen Kaliumtantalfluorids erhalten werden.

So ist die weitere genaue qualitative Untersuchung der seltenen Mineralien nicht nur dazu angethan, uns weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Mineralien zu liefern, sondern vielleicht auch mehr fernere Beiträge zur Kenntniss der seltenen Säuren und seltenen Erden beizubringen.